

Колоїдно-хімічні важелі керування властивостями полегшених інвертних дисперсій

Г.С. Поп, В.І. Біленька

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

З використанням скляних газонаповнених мікросфер уперше розроблена низка полегшених інвертних дисперсій з регульованими густиною (850–510 кг/м³), структурно-реологічними властивостями і стійкістю. Систематичними дослідженнями показано, що їхні колоїдно-хімічні властивості залежать від складу контактуючих фаз, природи і концентрації поверхнево-активних речовин, співповерхнево-активних речовин і мікросфер, взаємодія яких визначає як упорядкованість у структурі фаз, так і міцність адсорбційно-сольватного шару.

Недосконалістю промивних рідин для розкриття продуктивних пластів і технологічних систем глушіння свердловин на пізніх стадіях розробки нафтогазоконденсатних родовищ спричинюється глибока і незворотна кольматація порового середовища привибійної зони свердловин. В умовах пластових тисків, значно нижчих за гідростатичний тиск, внаслідок високої густини технологічних рідин і різкого збільшення гідродинамічного навантаження на вибій свердловини відбувається гідралічний розрив пласта, що супроводжується катастрофічним поглинанням сотень і тисяч кубічних метрів промивних рідин. Після завершення будівництва або ремонтних робіт такі свердловини освоюються важко і довго, а інколи виявляються малопроductивними чи й зовсім безприточними в результаті втрати гідродинамічного зв'язку з продуктивним пластом. За цих умов альтернативи використанню інвертних технологічних систем за оптимального зниження їх густини просто не існує [1].

Ця робота присвячена розробці полегшених інвертних суспензій скляних газонаповнених мікросфер і дослідженню колоїдно-хімічних закономірностей спрямованого регулювання їх густини, структурно-реологічних властивостей і стійкості.

Матеріали і методи досліджень

Для розв'язання поставленого завдання – створення надлегких технологічних систем – в роботі використано скляні газонаповнені мікросфери, попередньо апретовані сумішшю β- і γ-амінопропілтриетоксисиланом (АГМ-9, ТУ 6-02-724-77) і утворені з тонкостінних (0,5–2,0 мкм) скляних часточок правильної сферичної форми діаметром 10–180 мкм та питомою вагою (290 кг/м³).

Інвертні емульсії вода в олії (в/о) готували з використанням емульгатора **нефтенол НЗ6** – складна суміш: 30 % (мас.) власне нефтенолу (солі алкілполіамінів і жирних кислот талової олії загальної формули $R[\text{NH}_2^+(\text{CH}_2)_3]_n \text{NH}_3^+ [\text{RCOO}^-]_n$, де $R - \text{C}_{8-24}$, $n = 2-3$) [2], 11,5 % полярного і 52 % вуглеводневого розчинників з

додатками (6,5 %) органобентонітової глини. Полярним розчинником слугувала суміш жирних спиртів C_5 – C_8 – 5 % (ТУ 38 10760-82) та 15 %-го водного розчину хлориду кальцію (мас. частка 6,5 %), а вуглеводневим – арктичне дизельне паливо ТС-1. Продукт добре розчиняється у вуглеводнях і утворює в'язку емульсію з водою.

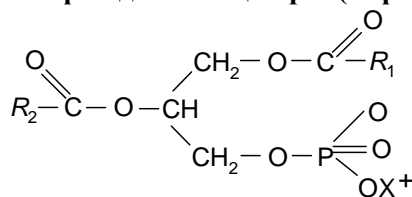
Як співповерхнево-активні речовини (співПАР) – регуляторів властивостей емульсій і суспензій – використовували такі аніонактивні та неіоногенні поверхнево-активні речовини (ПАР).

Додецилсульфат натрію $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ – продукт сульфонування первинних вищих спиртів концентрованою сірчаною кислотою за температури нижче 70 °С, з наступною нейтралізацією при охолодженні гідроксидом натрію. Очищений дворазовою перекристалізацією з етанолу лаурилсульфат є сріблясто-білими пластівцями, добре розчинними у воді та нерозчинними у вуглеводнях.

Додецилсульфонат натрію $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ – продукт взаємодії додецилброміду з гідросульфідом натрію за наявності пероксидів. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ – білий порошок, розчинний у воді і майже нерозчинний у вуглеводнях.

Сульфонал (алкілбензолсульфонати) $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$, де $n = 10-13$, – 40 %-ний розчин у дизельному паливі (ДП) продукту сульфонування алкілароматичних вуглеводнів на основі *n*-парафінів з наступною нейтралізацією сульфокислот гідроксидом натрію. В'язка рідина темно-коричневого кольору, добре розчинна у воді, але слабо розчинна у бензолі та вуглеводнях.

Фосфатидний концентрат (кофос)



де R – залишки кислот: пальмітинової ($-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$);

стеаринової ($-C_{17}H_{35}$); олеїнової ($-C_{17}H_{33}$); лінолевої ($-C_{17}H_{31}$); ліноленової ($-C_{17}H_{29}$); X^+ – холін ($-CH_2CH_2N(OH)(CH_3)_3$); коламін ($-CH_2CH_2NH_2$); серин ($-CH_2CH(NH_2)COOH$); інозит – $C(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)$ тощо. В'язкий продукт темно-коричневого кольору, добре розчинний у вуглеводнях, з водою утворює емульсії [3].

Органобентоніт – продукт олеофілізації природних монтморилонітових глин четвертинними амонійними солями – універсальний загущувач і структуруювач вуглеводневих систем.

Інвертні емульсії готували та досліджували їх властивості за методикою, наведеною у праці [3].

Результати досліджень та їх обговорення

Приготування полегшених інвертних дисперсій (ПД) на основі газонаповнених мікросфер є складним і багатогранним завданням, оскільки потребує створення агрегативно і седиментаційно стабільних систем за надзвичайно великої різниці густин емульсії ($\rho = 980 \text{ кг/м}^3$) і самих мікросфер ($\rho_{\text{мф}} = 240\text{--}410 \text{ кг/м}^3$).

Для створення полегшених суспензій ми виходили з того, що для забезпечення максимальної олеофілізації поверхні мікросфер потрібна ПАР, яка б мала об'ємну вуглеводневу частину і сприятливе олеофільно-гідрофільне співвідношення. Необхідність практичного розв'язання поставленого завдання змусила нас зупинитися на катіоноактивній ПАР – нефтенол НЗБ, яка, будучи оліворозчинною сполукою, виявляє високу поверхневу активність і є ефективним емульгатором інвертних емульсій та емульсійно-суспензійних систем. Передбачалося, що наявність у складі нефтенолу невеликих кількостей нижчих жирних спиртів і органобентонітової глини сприятиме високій спорідненості емульгатора з внутрішньою полярною дисперсною фазою і утворенню міцного адсорбційно-сольватного стабілізаційного шару навколо глобул води і мікросфер, забезпечуючи підвищену стійкість інвертних емульсій, а в остаточному підсумку, і ПД.

Визначальною умовою підвищення стабільності дисперсних систем є достатня кількість емульгатора-стабілізатора. Встановлено, що високий ступінь гідрофобізації забезпечується при досягненні граничної адсорбції, адже саме за таких умов формується мономолекулярний шар з вертикальною орієнтацією молекул ПАР [4]. І якщо для приготування якісних вихідних емульсій концентрація нефтенолу лише дещо перевищує критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) – 0,2–0,5 %, то стабілізація суспензії мікросфер з великою питомою поверхнею потребує збільшення концентрації ПАР до 1,0–2,5 %, оскільки, крім емульгування водної фази, частина останніх перерозподіляється, адсорбуючись на поверхні мікросфер.

Грунтуючись на попередніх дослідженнях [3], для приготування вихідної емульсійної системи було вибрано співвідношення фаз вода/олія – об. частка 58/42 %. Проте виявилось, що отримана емульсія характеризу-

ється незадовільною седиментаційною стійкістю – відділення вуглеводню становило 8–10 %. Для підвищення стійкості в емульсію додатково вводили мас. частку органобентонітової глини 0,5 %, яку додавали двома шляхами, за першим – при перемішуванні в готову емульсійну систему, а за другим – у вуглеводневий розчин ПАР. Як і очікувалося, в'язкість отриманих систем з бентонітовою глиною підвищилась з 0,1 до 0,15 Па·с, а електростабільність – з 250 до 275 В, тоді як седиментаційна стійкість упродовж 20 діб, навпаки, дещо знизилася – незалежно від способу додавання органобентоніту відділення вуглеводневої фази збільшилося до 14–16 %. На нашу думку, негативний результат зумовлений утворенням навколо глобул води полімолекулярних адсорбційних шарів органобентоніту, які, екрануючи глобули води, дещо підвищили електростабільність, проте, витісняючи з адсорбційно-сольватного шару дизельне паливо, зумовили перекивання зовнішніх оболонок, підвищили в'язкість емульсії і наступну флокуляцію глобул води. З урахуванням викладеного, зрозуміло, що досягти високої седиментаційної стійкості у разі додавання тонкодисперсного органобентоніту не вдається.

Подальші зусилля у цьому напрямі були спрямовані на регулювання складу й структури стабілізуючого адсорбційно-сольватного шару, утвореного нефтенолом і супутніми додатками, які, як впливає з рис.1, відповідальні за колоїдно-хімічні властивості емульсій та ПД на їх основі. Для пояснення отриманих закономірностей зміни електростабільності – одного з найважливіших практичних параметрів інвертних систем – уявимо собі емульсію v/o як діелектрик, в якому вода з діелектричною проникністю $\epsilon = 80$ розподілена у вуглеводневому середовищі (дизельне паливо) з $\epsilon = 2$. За відсутності електричного поля електричний момент елементарної емульсійної частинки дорівнює нулю. Оскільки носіями струму в діелектричних рідинах є іони, а цьому випадку – крупні колоїдні часточки, можна припустити, що в разі накладання електричного поля заряди різних знаків гідратованого нефтенолу зміщуватимуться в протилежних напрямках – діелектрик поляризується. У розбавлених емульсійних системах, коли концентрація внутрішньої водної фази не перевищує 1 %, заряджені колоїдні часточки починають рухатися, зумовлюючи так звану катафоретичну електропровідність. В емульсіях із вмістом водної фази понад 50 %, які є предметом цього обговорення, рух заряджених колоїдних часточок неможливий через їх високу концентрацію. Тому, за певної величини напруженості електричного поля, захисний адсорбційно-сольватний шар пробивається. Цю напруженість електричного поля, власне, ми реєструємо як електричну міцність або електростабільність.

З наведеного рис. 1 чітко прослідковуються такі закономірності.

1). Структура і міцність адсорбційно-сольватного

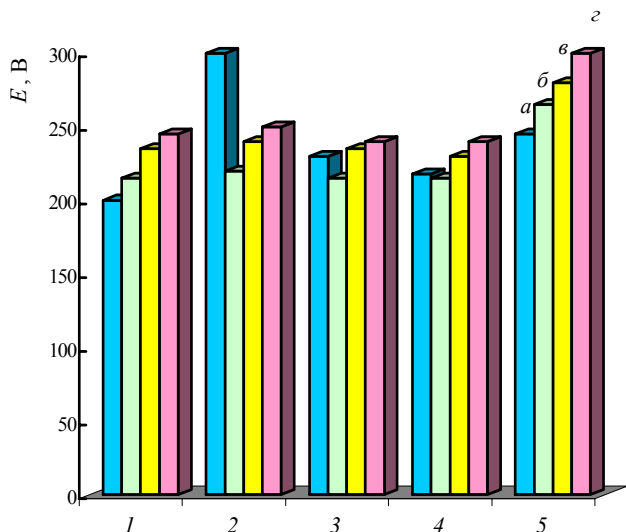


Рис. 1. Залежність електростабільності інвертних емульсій (E , В) на основі нефтенолу (1–5) від доданих співПАР: 1 – вихідна емульсія; 2 – додецилсульфат натрію; 3 – додецилсульфонат натрію; 4 – сульфонул; 5 – кофос; a – дистильована вода, b – 1,8 н розчин NaCl, c – 1,8 н розчин CaCl₂, z – 2,7 н розчин CaCl₂

шару суттєво залежать від складу водної фази. При переході від дистильованої води (1а) до розчинів NaCl (1б) і далі до CaCl₂ (1в і 1г) видно, що всупереч очікуваному зниженню електростабільності (солі підвищують електропровідність води) електростабільність зростає. До того ж за еквіномальних (1,8 н) кількостей NaCl і CaCl₂ (1б і 1в), інкремент посилення електростабільності на 25 В/г-екв вищий для кальцієвої солі. З подальшим збільшенням концентрації CaCl₂ електростабільність зростає до 245 В, проте інтенсивність підвищення зменшується і становить 10 В/г-екв (1г). На нашу думку, це зумовлено активністю і адсорбцією Cl⁻ іонів з наступною їх взаємодією з протилежно зарядженими центрами стабілізуючих оболонки N⁺ нефтенолу, які оточують дисперговані крапельки води. Для солей полівалентних металів цей вплив посилюється в результаті взаємодії, зменшення гідратації ПАР і жорсткішого структурування адсорбційно-сольватного шару іонами Me⁺ⁿ.

2). Введення у вищеописані емульсії на дистильованій воді (2а–4а) 0,5 % мас. часток допоміжних аніонних ПАР (співПАР) – високоочищеного додецилсульфату і технічних додецилсульфонату натрію та сульфонулу – призводить до подальшого підвищення електростабільності. З урахуванням того, що співПАР попередньо розчиняли у воді й вводили безпосередньо у вуглеводневий розчин нефтенолу можна припустити, що в результаті сорбції їх негативно заряджені поверхнево-активні іони взаємодіють з позитивно зарядженими N⁺-центрами нефтенолу, забезпечуючи тим самим подальше зміцнення адсорбційно-сольватного шару.

Водночас анізотропні молекули співПАР сприяють структуруванню внутрішньої фази в короткоживучі кристалоподібні (циботаксичні) комплекси, які на деякий період залишаються асоційованими, потім руйнуються і знову утворюють інші комплекси. Рентгеноструктурними дослідженнями на прикладі високоочищеного додецилсульфату натрію (1в) підтверджено, що тимчасово існуючі рої молекул внутрішньої фази мають певні форми і жорсткість, які зумовлені змінами структури води. Поступово вони досягають рівноважного стану, за якого відносні кількості H⁺ і OH⁻ іонів, реагуючих з колоїдними складовими поверхневого шару, не змінюють заряд емульгованих крапельок і, відповідно, проникність адсорбційного шару або руйнуються і переходять в оточуючу їх неупорядковану рідину. Ці висновки переконливо підтверджуються зростанням агрегативної стійкості утворених емульсій *в/о*.

3). В емульсіях, внутрішньою фазою яких слугували водні розчини електролітів (2–4, б–г), додатки мас. частки аніонних співПАР 0,5 %, внаслідок їх осадження практично не впливають на зміни електростабільності. Дещо особняком у цьому ряду експериментів стоїть кофос. Будучи за природою неіоногенною оліворозчинною ПАР, він істотно підвищує як електростабільність (понад 250 В) і агрегативну стійкість (розділення фаз не спостерігається впродовж 2 років), так і структурно-реологічні властивості емульсій. На противагу аніонним ПАР, в яких властивості й стабілізація значною мірою зумовлені електростатичною взаємодією, у цьому випадку діє переважно структурно-механічний фактор. З одного боку, фосфатна група фосфоліпідів, що розташовується між функціональними групами, наприклад холіну чи коламіну, завдяки водневим зв'язкам і міжмолекулярній взаємодії утворює стійкі циботаксичні комплекси, з іншого – жирнокислотні залишки насичених і ненасичених карбонових кислот формують на міжфазовій поверхні міцний гелеподібний адсорбційно-сольватний шар з вуглеводневими радикалами нефтенолу.

Додавання до стійких інвертних емульсій мікросфер супроводжується, як видно з рис. 2, подальшим збільшенням електростабільності. Як і слід було чекати, за помірних концентрацій, гідрофобні мікросфери легко розподіляються у вуглеводневому середовищі – $E_{ПД}$ і агрегативна стійкість зростають за лінійним законом, а в'язкість залишається майже незмінною. У разі подальшого збільшення концентрації жорстких мікросфер ($C_{МСФ} > 16,7$ %) краплини внутрішньої фази, стискають одна одну, деформуються і перетворюються на поліедричні комірки, розділені ослабленими плівками дисперсійного середовища, внаслідок чого $E_{ПД}$ експоненціально спадає, а в'язкість різко зростає [3].

Нарешті, відстеживши вплив співПАР на властивості сформованих ПД на основі 2,7 н CaCl₂ (рис. 3), переконуємось, що в усіх випадках, незалежно від при-

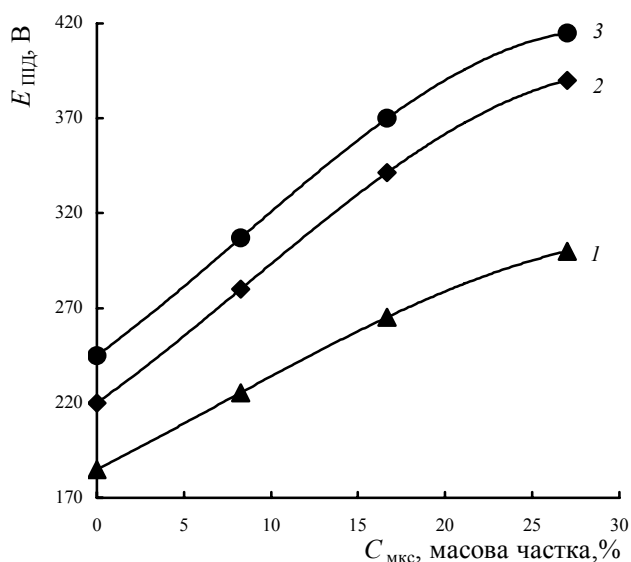


Рис. 2. Залежність електростабільності ПД ($E_{\text{пдд}}$, В) від концентрації мікросфер ($C_{\text{мкс}}$, мас. частка, %): 1 – дистильована вода; 2 – розчин хлориду натрію, 3 – розчин хлориду кальцію

роди ПАР, електростабільність зростає. Ймовірно, співПАР вклинюються в адсорбційно-сольватні прошарки нефтену і зміцнюють їх внаслідок утворення олеофільних, гелеподібних комплексів, що легко деформуються. Це підтверджується високою пластичністю, агрегативною і седиментаційною стійкістю ПД.

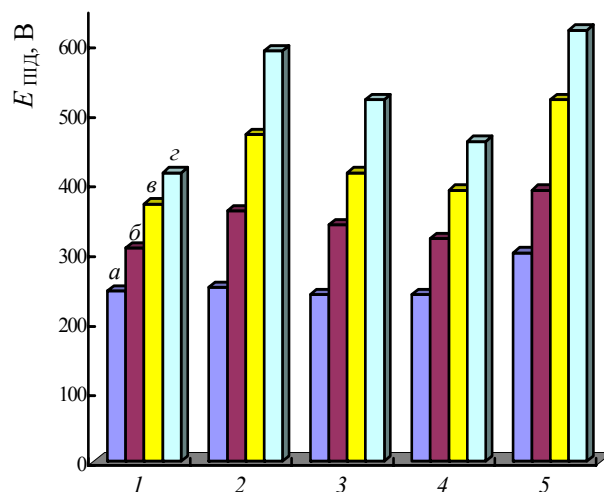


Рис. 3. Залежність електростабільності ПД ($E_{\text{пдд}}$, В) на основі нефтену (1–5) від доданих співПАР: 1 – вихідна емульсія; 2 – додецилсульфат натрію; 3 – додецилсульфонат натрію; 4 – сульфенол; 5 – кофос при концентрації мікросфер (мас. частка, %): а – 0, б – 8,26, в – 16,67, г – 27,0

1. Гейхман М.Г., Кучеровский В. М., Поп Г.С., Зотов А.С., Зинченко И.А., Шабо М.Д., *Газ. пром-сть*, 2006, (5), 66–69.

2. Пат. 2200056 РФ, Силин М.А, Магадов Р.С., Гаевой Е.Г., Рудь М.И., Заворотный В.Л., Магадова Л.А. Заявлено 08.02.2001; Опубл. 10.03.2003.

3. Поп Г.С, Біленька В.І., *Катализ и нефтехимия*, 2006, (14), 33–41.

4. Баранова Н.В., *Соврем. наукоем. технологии*, 2004, (5), 91.

Надійшла до редакції 29.05.2007 р.

Коллоидно-химические рычаги управления свойствами облегченных инвертных дисперсий

Г.С. Поп, В.И. Беленькая

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

С использованием стеклянных газонаполненных микросфер впервые разработаны облегченные инвертные дисперсии с регулируемой плотностью ($850\text{--}510\text{ кг/м}^3$), структурно-реологическими свойствами и устойчивостью. Систематическими исследованиями показано, что их коллоидно-химические свойства зависят от состава контактирующих фаз, природы и концентрации поверхностно-активных веществ, соповерхностно-активных веществ и микросфер, взаимодействие которых определяет как упорядоченность в структуре фаз, так и прочность адсорбционно-сольватного слоя.

Colloid-chemical control levers of light invert dispersion properties

G.S. Pop, V.I. Belenkaya

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

Using glass filled with gas microspheres light inverting dispersions have been first developed with controlled density ($850\text{--}510\text{ kg/m}^3$), structural and reological properties and stability. Systematic researches have proved that their colloid-chemical properties depend on contacting phases composition, surfactants concentration and characteristics, co-surface active substances and microspheres, interaction of which determined phase-structure order as well as adsorbtion-solvate layer strength.